⑩日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

平3-59956 ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

@Int.Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成3年(1991)3月14日

H 01 M

8/24

9062-5H 9062-5H 9062-5H . Z

R

未請求 請求項の数 1 (全12頁) 審査請求

60発明の名称

燃料電池発電装置

願 平1-194319 20特

願 平1(1989)7月28日 223出

@発 明 者 原

殺 愛知県豊明市二村台7丁目38番地の2

@発 明 者 治

愛知県名古屋市瑞穂区岳見町4丁目37番地の1

包出 願

庿 日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

1000 弁理士 杉村 暁秀

石

松

外5名

1.発明の名称 燃料電池発電裝置

2. 特許請求の範囲

1. イオン導電性を有する固体電解質隔壁とこ の固体電解質隔壁の一方の側に設けられた燃 料電極と前記固体電解質隔壁の他方の側に設 けられた空気電極とを少なくとも有しかつ内 部空間が両端で閉口している筒状又はハニカ ム状燃料電池業子を、互いに隣接する前記燃 料電池素子の朋口同士が互いに対向された状 腿で複数個配列してなる燃料電池素子配列体 と; この燃料電池索子配列体に属する複数の 前記燃料電池業子の前記内部空間を貫通し、 燃料ガス供給口又は酸化ガス供給口を介して 複数の前記燃料電池素子の前記内部空間へと 燃料ガス又は酸化ガスを供給する燃料ガス供 給管又は酸化ガス供給管と

を有する燃料電池発電装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は燃料電池発電装置に関するものである。 (従来の技術)

最近、燃料電池が発電装置として注目されてい る。これは、燃料が有する化学エネルギーを直接 電気エネルギーに変換できる装置で、カルノーサ イクルの制約を受けないため、本質的に高いエネ ルギー変換効率を有し、燃料の多様化が可能で (ナフサ、天然ガス、メタノール、石炭改質ガス、 重抽等)、低公害で、しかも発電効率が設備規模 によって影響されず、極めて有望な技術である。

特に、固体電解實型燃料電池(SOFC)は、1000℃ の高温で作動するため電極反応が極めて活発で、 高価な白金などの貴金属触媒を全く必要とせず、 分極が小さく、出力電圧も比較的高いため、エネ ルギー変換効率が他の燃料電池にくらべ著しく高 い。更に、構造材は全て固体から構成されるため、 安定且つ昼奔命である。

SOFC単電池の構成要素は、一般的に空気電極、

固体電解質、燃料電極からなる。そして、従来は、 円筒状SOPC単電池として、一方が閉塞した総管状 の単電池を用い、内側の空気電極へは空気供給管 を通じて空気を与え、外側の燃料電極へは、隣接 する燃料ガス供給室より燃料ガスを供給していた。 (発明が解決しようとする課題)

発電効率を上げるためには、この装管を長くして一本当りの発電面積を増大させる必要があった。しかし、装管状のSOPC単電池を長くすると、温度勾配、電流勾配が大きくなり、かえって発電効率に悪影響を与えるという問題があった。

即ち、燃料ガスの源入部付近では、まだ燃料の含有量が多いため、電気化学的反応が活発であり、温度が上昇し、この温度上昇によってますます反応が活発となる。一方、他端では、燃料ガスかなり波視しているため、反応すす反応が不活発となる。しかも、波損した燃料ガス中にはかなりCO. 水蒸気が含まれており、これが電極面に付着して反応を阻害するため、ますます温度が低下する。

この傾向は、袋管状の単電池が長くなるにつれて 一層激しくなる。

また、セラミックスにより長尺状の袋管を各部分とも均一な状態で成形するためには高度な技術を必要とし、長尺化には製造上の困難を伴なう。

本発明の課題は、燃料電池索子における温度勾配、発電効率の勾配を低く抑えることができ、かつセラミックス燃料電池案子の長尺化のための困難をも解決できるような燃料電池発電装置を提供することである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、イオン導電性を有する固体電解質隔壁とこの固体電解質隔壁の一方の側に設けられた燃料電極と前記固体電解質隔壁の他方の側に設けられた空気電極とを少なくとも有しかつ内部空間が両端で隔口している筒状又はハニカム状燃料電池案子を、互いに対向された状態で複数個配列してなど料電池業子配列体と、この燃料電池素子の前配内部の

- 3 -

空間を貫通し、燃料ガス供給口又は酸化ガス供給口を介して複数の前記燃料電池素子の前配内部空間へと燃料ガス又は酸化ガスを供給する燃料ガス 供給管又は酸化ガス供給管と

を有する燃料電池発電装置に係るものである。

「内部空間」とは、筒状燃料電池素子にあって は筒内空間を窓味し、ハニカム状燃料電池素子に あってはハニカムの各孔内空間を意味する。

「互いに隣接する燃料電池案子の閉口同士が互いに対向された状態」とは、閉口の中心軸同士が全く同一直線上で重なり合う場合の他、閉口の中心軸がずれた状態で閉口の一部分が対向する場合や、閉口同士が所定の角度をなして対向する場合もも。また、閉口同士が所定の距離をもって対向する場合と、隣接する燃料電池案子の端面が接触し、閉口同士が間隔を置かずに直接対向する場合等とを含む。

複数の燃料電池素子の内部空間へと、燃料ガス 供給管からは燃料ガスを供給し、酸化ガス供給管 からは酸化ガスを供給するのであるが、例えばハ - 4 -

ニカム状燃料電池案子においては、ある孔内空間 へは燃料ガス供給管を配し、別の孔内空間へは酸 化ガス供給管を配することがある。

(実施例)

第1図はSOFC発電装置の一部破断斜視図、第2図は第1図のⅡ-Ⅱ線矢視断面図(機略図)、第3図は第1図のⅢ-Ⅲ線矢視断面図、第4図はこのSOFC発電装置の一部平面図である。説明の便宜上、各図面ともに装置の一部のみを示してある。また、第2図ではSOFC素子1を簡略化して示してある。

本例では、両端を開放した円筒型のSOFC案子1 を直列、並列に多数配列した燃料電池発電装置に ついて説明する。

多孔質隔壁 4 を複数個互いに平行となるよう配列固定し、発電室 5 と燃焼生成室 7 とを交互に形成する。発電室 6 においては、対向する多孔室隔壁 4 の貫通孔にSOFC案子 1 の端部を挿入して支持し、SOFC案子 1 が発電室 6 をまたいで架け渡された形とする。SOFC素子 1 は多孔室隔壁によってフ

ェルト25を介してソフトに押えられ、位置決めされる(ただし、第1図ではフェルト25を図示省略)。このSOFC索子1の岡端閉口50は燃焼物生成室7へと向って開放され、関接するSOFC索子1の端部閉口と対向する。

SOFC案子1は円筒状固体電解質隔膜9の内側に空気電極膜10を設け、外周面に燃料電極膜8を設けた構成のものである。空気電極膜8は、ドーピングされたか、又はドーピングされていないLaMnO3、CaMnO3、LaNiO3、LaCoO3、LaCrO3等で製造でき、ストロンチウムを添加したLaMnO3が好ましい。固体電解質隔膜は、一般にはイットリア安定化ジルコニア等で製造できる。燃料電極は、一般にはニッケルージルコニアサーメットである。

これら円筒状SOFC案子1は、特に第4図に示すように、関接するSOFC案子の開口50が対向され、複数のSOFC案子が図面において換方向へと直線的に配列された状態で、SOFC案子配列体60を形成している。第4図では紙幅の都合上、各SOFC案子配

列体60をそれぞれ三個毎のSOFC素子によって形成してあるが、むろんこれは何個でもよい。また、SOFC 常子配列体60自体も、互いに平行な状態で任意の個数配列してよい。

そして、一つのSOFC案子配列体60に属する各SOFC衆子の内部空間で内を、1本の導電性酸化ガス供給管(好ましくは耐熱金属製)2が質通している。各SOFC衆子1と導電性酸素ガス供給管2との間には開口SO付近でフェルト25が配され、各SOFC衆子はこれによっても支持される。この酸化ガス供給管2の外周には多数の針状集電ブラシ5が固着され、ブラシ5の他端は空気電極10の電極裏面に対して接触押圧される。針状集電ブラシ5は好ましくは耐熱金属からなり、1000で程度の高温で弾性を有するものがよい。酸化ガス供給管2には、発電室6内の例えば中央付近に酸化ガス供給口2aが設けられる。

また、複数の発電室6及び燃焼物生成室7を貫通する導電性燃料ガス供給管3が、導電性酸化ガス供給管と平行となるよう、円筒状SOFC素子配列

- 7 -

- 8 -

体60の外側に設けられる。 選電性燃料ガス供給管 3も好ましくは耐熱金風からなり、発電室 6 内で 燃料ガス供給口3aを有している。 選電性燃料ガス 供給管 3 の表面にも多数の針状電極 5 の他方スる 集電ブラシが固着され、針状単電極 5 の他方てる が燃料電極 8 の電極表面へと押圧力をもって されている。 そして、一個の選電性燃料ガス 供給管 3 の外周からは例えば四つの方向へと針 保給 で 3 の外周からは例えば四つの50FC素子 1 が電気的 に接続される。

空気等の含酸器ガスは矢印Aのように導電性酸化ガス供給管へと供給され、酸化ガス排出口2aよりSOPC素子内部空間Cへと排出され、二方向に分かれて矢印A'のように進む。また、隣接するSOPC素子1内にも同様にして酸化ガスが送られる。

また、水素、一酸化炭素等の燃料ガスは、導電性燃料ガス供給管3内を矢印B′のように進み、上記と同様に燃料ガス排出口3aより矢印Bのように発電室6内へと排出され、二方向に分かれて進

t.

多孔質隔壁 4 は、発電室 6 と燃焼物生成室 7 との間の値かな差圧で流れが生じるように設計されており、燃焼物生成室 7 から発電室 6 への燃焼生成ガスの逆流を防ぐ。発電に利用された後の減損した酸化ガスが各SOPC素子 1 の別口50から燃焼物生成室 7 へと矢印 A ′のように流入する。と共に、減損した燃料ガスが多孔質隔壁 4 を通して燃焼物生成室 7 内へと矢印 B ′のように流入し、酸化ガスと接触して燃焼し、導電性ガス供給管 2 . 3 内を通過中のガスを予熱する。

発電室6内では、酸化ガスが空気電極10と固体電解質9との界面で酸素イオンを生じ、これらの酸素イオンは固体電解質9を通って燃料電極8へと移動し、燃料と反応すると共に電子を燃料極へ放出する。そして、放出された電子は針状集電極5を介して、導電性燃料ガス供給管3へと集電される。

本例の燃料館池発電装置によれば、以下の効果を奏しうる。

(1) 各円簡型SOFC素子1の両端に開口50を設け、 閉口50同士を対向させた状態で複数個配列して SOFC素子配列体60を形成し、同時に移動している。従って各SOFC素子1の長さ自体は延少、1 つのSOFC素子配列体60に腐するSOFC紫子1の配列数を変えることで、発電数での長さを従来分のの窓ととなることができ、数置体の長さを従来り 大きくすることで、装置体積当たりのを を非常に高めることができる。しかも、から、 SOFC素子1の長さは短かくて済むことから、 選切配を小さく抑えることが可能である。

更に、本例では、発電室の中央部付近に酸化 ガス供給口、燃料ガス供給口を設け、これら供 給口より排出されたガスが二方向に分かれ進む ので、供給口から燃焼物生成室までの通過距離 は更に半分で済むので、温度勾配の制御が一層 容易である。

(2) セラミックス製の各SOFC索子の長さは小さく て済むので、製造上の困難を回避しつつ、同時

-11-

子を並列接続するために、隣接する単電池の燃 料電極間をパフェルトで接続している。円筒型 SOFCでは、固体電解質と空気電極との界面、固 体電解質と燃料電極との界面で、電極の全周面 に亘って電子の受け渡しが行われる。しかし、 インタコネクタは空気電極と一箇所で接触して いるのみであり、NIフェルトも燃料電極と例え ば2~3箇所で接しているに過ぎず、発生した 電流は空気電極膜、燃料電極膜内を膜面に平行 にインタコネクタ、NIフェルトへと向って流れ る。だが、空気電極膜、燃料電極膜は薄膜であ って、電気抵抗が大きいため、電圧損失が大き く、発電効率が低下する。この電気抵抗を低波 させ、電圧損失を防ぐには、膜厚を厚くし、か つインタコネクタ、NIフェルトまでの電流通過 距離を短かくする必要があるが、いずれも電池 構造上の制約から、充分な解決は望めない。

これに対し、本例では、空気電極、燃料電極の電極表面に全面に亘って針状築電極5か接触しているので、従来のように高抵抗の空気電極

にSOPC素子配列体を長くすることで、発電効率を高めることが可能となる。

しかも、導電性ガス供給管2.3 (第1図参照)を耐熱金属で製造した場合には、長尺状製品の成形、製造は容易であり、装置製造上大なる利点がある。

(3) 一本の導電性酸化ガス供給管 2 へ酸化ガスを送り込むだけで、一つのSOFC素子配列体60に属するすべてのSOFC素子1 の内部空間 C へと同時に、かつ簡単に酸化ガスを供給できる。従って、従来のように各SOFC素子毎に酸化ガス供給管を用意する必要はない。

また、一本の導電性燃料ガス供給管3へと燃料ガスを送り込むだけで、多数の発電室6内へと同時に燃料ガスを供給することができ、一つの発電室ごとに従来のように燃料室を設ける必要はない。

(4) 従来、SOPC 索子を直列接続するために、単電 他の燃料電極と隣接SOFC 累子の空気電極とをイ ンタコネクタ及びNiフェルトで接続し、SOPC 素

- 1 2 -

膜、燃料電極膜内を流れることによる電圧損失 はなくなり、電極膜に垂直の方向へと集電され る。従って、発電効率が飛躍的に向上する。

しかも、内部空間 C 内に導電性酸化ガス供給 管 2 を質過させ、針状集電極 5 を介して空気電 極10と電気的に接続させているので、導電性酸 化ガス供給管を通じて直接集電でき、従来のよ うなインタコネクタは必要としない。

(5) 従来、N1フェルトを集電体として用いていたが、これは高温使用中にへたり、電極との接触不良を起し、発電効率を低下させるという問題点を有していた。

これに対し、本例では、針状集電体が弾性を 有し、空気電極、燃料電極表面へと押圧接触さ れることから、接触不良が起りにくく、発電効 串の低下を防止できる。

上述の例では以下の変形が可能である。

(a) 上述の例では、各円筒状SOFC素子1の開口50 同士を燃焼室を挟んで互いに対向させていたが、 関接する円筒状SOFC素子1の端部を密着接触さ



せ、二個又は三個以上の円筒状SOFC案子1を一体としてもよい。この場合は、密若された排出では、密内ではない内部では燃焼物生成室では、発電室が連続することになる。この数ではない。であることができる。であることができる。では、名SOFC案子一本当りの長さも自由に変えうる。

なお、各SOPC素子の断面形状は、円形の他、 四辺形、六角形等でもよい。

導電性酸化ガス供給管 2 、導電性燃料ガス供給管 3 において、酸化ガス供給口2a、燃料ガス供給口3aの位置、個數、孔径等は種々変更でき

(b) 円筒型固体電解質隔壁 9 の外周面に空気電極を設け、内周面に燃料電極を設けてもよい。この場合は、SOPC案子の内部空間に燃料ガスを供給し、外部に酸化ガスを供給する。

- 1 5 -

この上に単位電池を形成してもよい。

多孔質導電性基体は、例えばSrをドープした LaMnOaで製造できる。

多点接触集電体は耐熱金属以外の導電体、例 えば導電性セラミックス、セラミック被覆金属 で製造してもよい。

第5図はハニカム形状のSOFC素子に本発明を適

- (c) 第1図〜第4図において、針状集党体5の代りに、裕歯状金属集電極、金属ウール状の集電体を使用でき、また他の低剛性、弾性を有する 集電体を使用できる。むろん、燃料電極側と空 気電極側とで異なる集電体を用いてもよい。 更 に、Niフェルト等のフェルト状集電体を上記の 代りに用い、電極裏面のほぼ全体に亘って多点 接触させることも可能である。
- (d) 多孔質隔壁 4 は必ずしも必要なく、導電性ガス供給管 2.3 を固定し、針状集電体 5 を介して各SOFC素子1を支持してもよい。

多孔質隔壁 5 の他、支持用又はフロー用のバッフルを更に組み込んでもよく、また密封構造のものでなくてもよい。

- (e) 第1図では各SOFC 素子1を水平に支持したが、 この発電装置全体を垂直にしてもよく、また所 定角度傾けてもよい。
- (f) 上記の例では、円筒状固体電解質隔壁自体が 関性体として働き、電池要素で自立できる構造 としたが、他に多孔質で導電性の基体管を用い、

- 16-

用した一実施例を示す一部破断斜視図、第6回は第5図のVI - VI線矢視断面図、第7図は同じく一部平面図である。本実施例において第1図の発電装置と同一の機能部材には同一符号を付してある。

本例においては、固体電解質隔壁19が断面四角形のいわゆるハニカム形状をなしている(ここでは単位管を説明の便宜上、縦二列、機二列のみ示してあるが、むろん単位管の個数は任意に変化させてよい)。

固体電解質隔壁19により、縦二列、機二列の直 方体状の空間(孔)が形成され、この内周面に燃料電極18、空気電極20が交互に市松模様をなすように設けられる。

各孔内空間 D の閉口50は、隣接するハニカム状 50PC索子11の対応する閉口50と対向しており、こ の状態で複数個(第7図では三個のみ図示した。) のハニカム状50PC案子11によって50PC案子配列体 70が形成される。

そして、孔内空間 D の表面に燃料電極18が露出 する場合には、孔内空間 D 中に基電性燃料ガス供 給管3を貫通させ、一つのSOFC紫子配列体70に属する各SOPC紫子11の孔内空間Dを貫通させる。また、孔内空間Dの要面に空気電極20が露出する場合には、孔内空間D中に導電性酸化ガス供給管2を貫通させ、一つのSOFC紫子配列体70に属する各SOFC紫子11の孔内空間Dを貫通させる。これに導て性酸化ガス供給管2に燃料ガス又は酸化ガスの管理性があるとで、一つのSOFC紫子配列体70に属する各SOFC紫子11の孔内空間D(一列)へと燃料ガス又は酸化ガスを送り込める。

燃料電極18又は空気電極20の電極東面の全面に 亘って針状集電体5の一端が押圧接触せしめられ、 この針状集電体5の他端は導電性燃料ガス供給管 3又は導電性酸化ガス供給管に固着されている。

他の構成は第1図の発電装置とほぼ同様であって、燃料電極18と導電性燃料ガス供給管3、空気電極20と導電性酸化ガス供給管18を針状集電体5で電気的に接続し、集電を行う。また、酸化ガス排出口2a又は燃料ガス排出口3aより排出された酸

化ガス又は燃料ガスは、各孔 D内で矢印A / 又は B / のように二方向に分れて進み、各孔 Dの閉口 より燃焼物生成室 7 内へと焼入し、ここで混合さ れて燃焼される。

本例においては、前述の(1)~(5)の効果を奏しうる他、固体電解質隔壁19がハニカム構造をなしているため、構造力学上、第1図のものよりも強度の高い構造であり、従って構造部材としての固体電解質隔壁の厚みを従来よりも薄く(例えば 200 μα 以下)しても実用的な強度が得られる。また、単位体積当りの隔壁面積が大きい。

更に、従来もハニカム状固体電解質隔壁を用いたSOPC素子は知られてはいるが、この場合空気電極同士、燃料電極同士をリード線で逐一接続し、途中で短絡しないように配線する必要があり、煩雑であった。これに対し、本例では、導電性ガス供給管2又は3により一括して集電するので、かかる煩雑な配線は必要なく、短絡の危険もない。

本例においても、前述の(a)~図のような変形が 可能である。 更に、各単位管の断固形状は三角形、

- 19 -

四角形、六角形その他任意の多角形とでき、また 隔壁を被形としてもよい。各単位孔を三角形、四 角形又は六角形とすると隔壁面積の増大及び電極 槽配置の点で好ましく、六角形のものは製造し易 い。

第8図は他の燃料電池発電装置を示す第6図と 同様の断面図である。

- 20 -

他の部分の構成は第5図~第7図の燃料電池発電装置と同様であって、SOFC素子配列体を形成しており、同様の効果を奏しうる。しかも、固体電解質膜29を、ハニカム構造の燃料電極28の内壁に成膜するので、固体電解質膜29には構造部材としての強度は要求されず、第6図の場合よりも確いての強素イオンが透過する固体電解質を薄膜化することを可能が短かくなり、発電効率を一層向上させることも可能である。

また、第 8 図の例において、燃料電極と空気電極と空気電極とを入れ換えてハニカム構造の空気電極を形成し、この空気電極の内周面に固体電解質膜、燃料電極を成膜することもできる。この場合は、例えば第 8 図において、左上、右下の単位管では孔内に燃料では立し、右上、左下の単位管では孔内に燃料電極が露出しておりかつ認電性燃料カス供給管が質過が露出しておりかつ認電性燃料カス供給管が質過する。



しかも、燃料電池素子配列体に属する複数の燃料電池素子の内部空間を燃料ガス供給管又は酸化ガス供給管に貫通させ、複数の燃料電池素子の内部空間へと燃料ガス又は酸化ガスを供給しているので、従来のように燃料電池素子一個毎に一本ずつ酸化ガス供給管を用意したり、一室ずつ燃料室

を設けたりする必要はなく、簡略な操作で高能率 の移動が可能となる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例の燃料電池発電装置を示す一部 破断斜視図、

第2図は第1図のⅡ-Ⅱ線矢視断面図、

第3回は第1回のローロ線矢視断面図、

第4図は第1図の燃料電池発電装置を示す一部 平用回

第5図は他の燃料電池発電装置を示す一部破断 斜視図、

第6図は第5図のVI-VI線矢視断面図、

第7図は第5図の燃料電池発電装置を示す一部 平面図、

第8図は更に他の燃料電池発電装置を示す第6図と同様の断面図である。

- 1 ··· 円筒状SOPC素子 2 ··· 導電性酸化ガス供給管
- 3…導電性燃料ガス供給管
- 4 …多孔室隔壁
- 5 …針状集電体 (ブラシ状集電体)

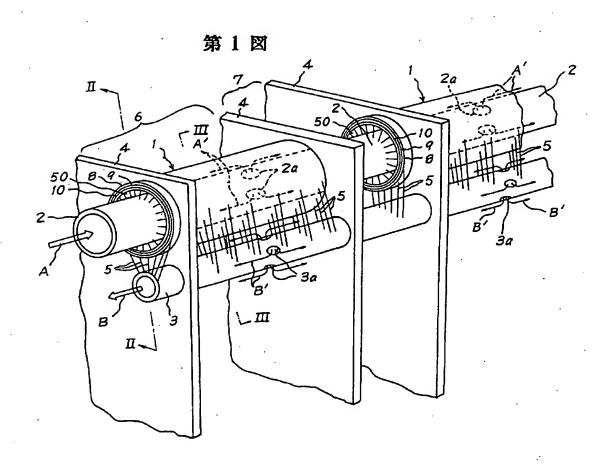
- 23 -

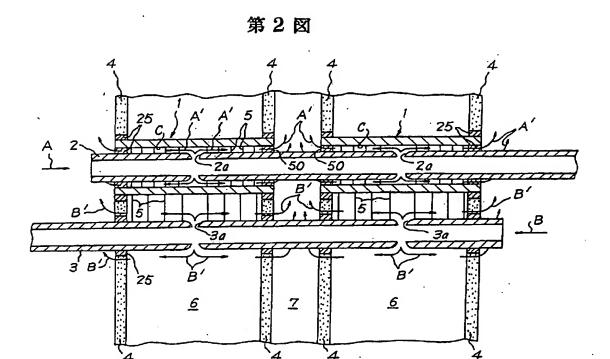
- 2 4 -

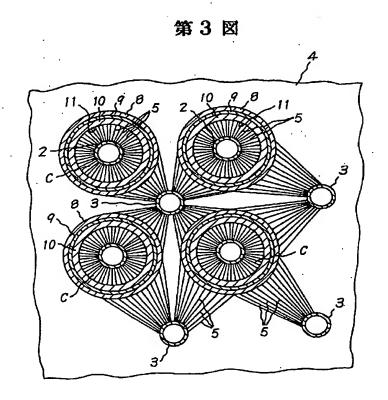
6 … 発電室

7 … 燃烧物生成室

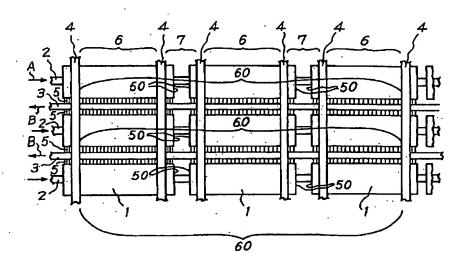
- 8, 18, 28…燃料電極
- 9, 19, 29…固体電解質隔壁
- 10, 20…空気電極
- 11…ハニカム状SOFC案子
- 50…間口
- 60…円筒状SOFC素子配列体
- 70…ハニカム状SOFC累子配列体
- A. A'…酸化ガスの流れ
- B, B'…燃料ガスの流れ
- C…円筒状SOFC素子の内部空間
- D…ハニカム状SOFC素子の各孔内空間

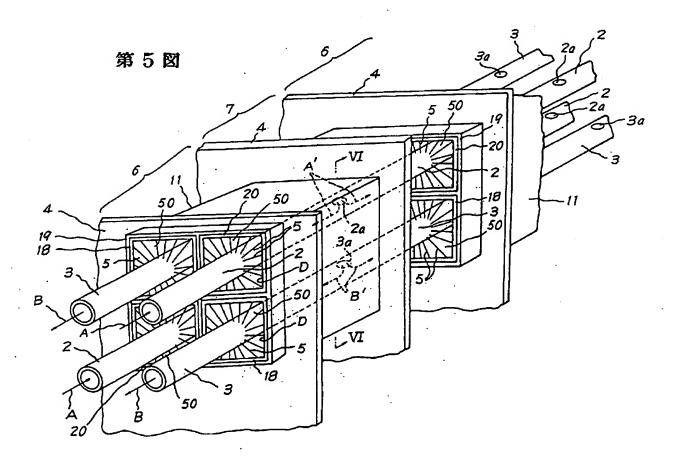




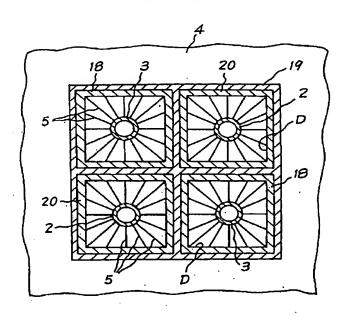








第6図



第7図

